

## IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re the Application of

Johannes Anthonij JUIJN et al.

Group Art Unit:

Application No.: 09/780,385

Examiner:

Filed: February 12, 2001

Docket No.: 108434

For: FIBERS MELT-SPUN FROM A THERMOPLASTIC ALTERNATING COPOLYMER  
AND A PROCESS FOR PREPARING SUCH FIBERS

CLAIM FOR PRIORITY

Director of the U.S. Patent and Trademark Office  
Washington, D.C. 20231

Sir:

The benefit of the filing date of the following prior foreign application filed in the following foreign country is hereby requested for the above-identified patent application and the priority provided in 35 U.S.C. §119 is hereby claimed:

Netherlands Patent Application No. 1009840 filed August 11, 1998

In support of this claim, a certified copy of said original foreign application:

  X   is filed herewith.           was filed on            in Parent Application No.            filed           .           will be filed at a later date.

It is requested that the file of this application be marked to indicate that the requirements of 35 U.S.C. §119 have been fulfilled and that the Patent and Trademark Office kindly acknowledge receipt of this document.

Respectfully submitted,

*Christopher W. Brown*  
William P. Berridge  
Registration No. 30,024

Christopher W. Brown  
Registration No. 38,025

WPB:CWB/rxg

Date: April 12, 2001

OLIFF & BERRIDGE, PLC  
P.O. Box 19928  
Alexandria, Virginia 22320  
Telephone: (703) 836-6400

DEPOSIT ACCOUNT USE  
AUTHORIZATION  
Please grant any extension  
necessary for entry;  
Charge any fee due to our  
Deposit Account No. 15-0461

KONINKRIJK DER



NEDERLANDEN

Bureau voor de Industriële Eigendom



This is to declare that in the Netherlands on August 11, 1998 under No. 1009840,  
in the name of:

**AKZO NOBEL N.V.**

in Arnhem

a patent application was filed for:

"Werkwijze voor de vervaardiging van vezels uit een thermoplastisch alternerend copolymeer",  
("Fibres melt-spun from a thermoplastic alternating copolymer and a process for preparing such  
fibres")

and that the documents attached hereto correspond with the originally filed documents.

Rijswijk, February 28, 2001.

In the name of the president of the Netherlands Industrial Property Office

A handwritten signature in black ink, appearing to be 'N.A. Oudhof'.

N.A. Oudhof

Uittreksel

Geclaimd wordt de vervaardiging van vezels uit een thermoplastisch  
alternerend copolymeer van alkenen en koolmonoxide, waarbij het  
5 copolymeer wordt smeltgesponnen en de verkregen vezels vervolgens  
worden verstrekt, waarbij het spinproces wordt uitgevoerd met een  
kristallisatiekiemenvrije polymeersmelt bij een temperatuur van maximaal  
40K boven die van de smelttemperatuur van het polymeer  $T_m$  (in K) en dat  
het verstrekken van de vezels plaatsvindt bij een temperatuur tussen  $T_{mc}$  -  
10  $15K$  en  $T_{mc} - 90K$ , waarin  $T_{mc}$  de "constrained" smelttemperatuur voorstelt,  
bij een strekverhouding tussen 5 en 12 en een voor temperatuur  
gecorrigeerde strekspanning  $DT_{d,corr}$  tussen 105 en 300 mN/tex, waarbij

$$DT_{d,corr} = \frac{F_{DR} \cdot DR}{tex \left[ e^{(1000/T_d)} - e^{(1000/T_{mc})} \right]^{0.8}}$$

15  $F_{DR}$  de bij een strekverhouding  $DR$  gemeten kracht (in mN) en  $T_d$  de  
strektemperatuur (in K) voorstellen, waarbij bij de berekening van de  
gecorrigeerde strekspanning wordt uitgegaan van de lineaire dichtheid van  
de vezels vóór aanvang van het strekproces. Vezels van uitzonderlijke  
20 kwaliteit worden verkregen wanneer de strekverhouding ten minste 7  
bedraagt en de voor temperatuur gecorrigeerde strekspanning is gelegen  
tussen 120 en 280 mN/tex.

7

# WERKWIJZE VOOR DE VERVAARDIGING VAN VEZELS UIT EEN THERMOPLASTISCH ALTERNEREND COPOLYMEER

De uitvinding heeft betrekking op een werkwijze voor de vervaardiging van  
5 vezels uit een thermoplastisch alternerend copolymeer van alkenen en  
koolmonoxide, waarbij het copolymeer wordt smeltgesponnen en de  
verkregen vezels vervolgens worden verstrekt, alsmede op banden waarin  
met een dergelijke werkwijze verkregen vezels zijn opgenomen.

10 Een werkwijze van bovengenoemd type is bekend uit EP-B-0310171.  
Volgens de daarin beschreven werkwijze wordt een thermoplastisch  
alternerend copolymeer van een olefinisch onverzadigde verbinding en  
koolmonoxide uit de smelt versponnen bij een temperatuur van ten minste  
 $T_m + 20^{\circ}\text{C}$ , en de vezels vervolgens verstrekt bij een temperatuur van ten  
15 hoogste  $T_m - 10^{\circ}\text{C}$ , waarbij  $T_m$  het kristallijne smeltpunt van het polymeer  
voorstelt.

Genoemde octrooipublikatie bevat in het geheel geen aanwijzingen over de  
tijdens het strekproces toegepaste strekspanningen die moeten worden  
aangelegd om tot vezels van de aangegeven sterkte te komen. Verder blijkt  
20 uit de hoogte van de in de voorbeelden toegepaste spintemperatuur van  
 $560\text{K}$  ( $287^{\circ}\text{C}$ ) dat het polymeer sterk onderhevig is geweest aan  
thermische degradatie. Dit heeft tot gevolg dat een groot aantal problemen  
ontstaan zoals een instabiel spingedrag, kans op draadbreek, verkleuring  
van het polymeer, een grote spreiding in eigenschappen van de gevormde  
25 vezels en een sterke achteruitgang in de mechanische eigenschappen  
daarvan.

Hetgeen hiervoor is gezegd voor de in EP-B-0310171 beschreven  
werkwijze geldt mutatis mutandis voor de summiere beschrijving van de  
smeltspin-processen in de hierna gepubliceerde Japanse octrooipublikaties  
30 JP-A-09-323011, JP-A-09-323384, JP-A-09-324355, JP-A-09-324377,  
JP-A-09-328342 en JP-A-09-329198. Mededelingen omtrent de tijdens het  
strekproces aangelegde strekspanningen ontbreken ten ene male.  
Bovendien is de daarin toegepaste spintemperatuur van  $275^{\circ}\text{C}$  veel te

hoog om degradatie van het polymeer te voorkomen, zodat ook reeds om die reden de kwaliteit van de verkregen vezels te wensen overlaat.

Door de uitvinding wordt thans voorzien in een werkwijze voor de vervaardiging van smeltgesponnen vezels uit een thermoplastisch alternerend copolymeer van alkenen en koolmonoxide waarmee ook op industriële schaal vezels kunnen worden verkregen van constante kwaliteit en met een hoge breuksterkte.

De uitvinding bestaat hieruit dat bij een werkwijze van het in de aanhef genoemde bekende type vezels met een hoge breuksterkte kunnen worden verkregen wanneer het spinproces wordt uitgevoerd met een kristallisatiekiemen vrije polymeersmelt bij een temperatuur van maximaal 40K boven die van de smelttemperatuur van het polymeer  $T_m$  (in K) en dat het verstrekken van de vezels plaatsvindt bij een temperatuur tussen  $T_{mc} - 15K$  en  $T_{mc} - 90K$ , waarin  $T_{mc}$  de "constrained" smelttemperatuur voorstelt, bij een strekverhouding tussen 5 en 12 en een voor temperatuur gecorrigeerde strekspanning  $DT_{d,corr}$  tussen 105 en 300 mN/tex, waarbij

$$DT_{d,corr} = \frac{F_{DR} \cdot DR}{tex \left[ e^{(1000/T_f)} - e^{(1000/T_m)} \right]^{0.8}}$$

$F_{DR}$  de bij een strekverhouding  $DR$  gemeten kracht (in mN) en  $T_d$  de strektemperatuur (in K) voorstellen, waarbij bij de berekening van de gecorrigeerde strekspanning wordt uitgegaan van de lineaire dichtheid van de vezels vóór aanvang van het strekproces.

Verrassenderwijs is gebleken dat bij toepassing van een juiste combinatie van strektemperatuur en strekspanning vezels worden verkregen van een uitzonderlijk hoge en constante kwaliteit en met een hoge breuksterkte.

In het kader van de uitvinding gaat de voorkeur uit naar een werkwijze waarin een strekverhouding wordt toegepast die groter is dan 7 bij een strekspanning tussen 120 en 280 mN/tex.

- 5 De vezels die bij toepassing van de werkwijze volgens de uitvinding worden verkregen, bezitten in het algemeen een breuksterkte die is gelegen tussen  $313\ln(DT_{d,corr}) - 575$  en  $313\ln(DT_{d,corr}) - 755$ .

Daarbij is gebleken dat bij toepassing van de werkwijze volgens de uitvinding vezels met een sterkte van meer dan circa 900 mN/tex kunnen  
10 worden verkregen wanneer wordt uitgegaan van een voor temperatuur gecorrigeerde strekspanning  $DT_{d,corr}$  van meer dan 140 mN/tex.

In het kader van de uitvinding worden onder vezels zowel stapelvezels, korte vezels, filamenten als garens (een samenstel van filamenten)  
15 verstaan.

Onder alternerende copolymeren van alkenen en koolmonoxide worden in het kader van de uitvinding verstaan polymeren opgebouwd uit alkeen- en koolmonoxide-eenheden in een alternerende volgorde. Dit betekent dat in  
20 de polymeerketen elke koolmonoxide-eenheid twee alkeeneenheden als naaste burens heeft, en omgekeerd.

Bij de werkwijze volgens de uitvinding wordt bij de vervaardiging van vezels met eigenschappen die deze vezels in het bijzonder geschikt maken voor technische toepassing, dat wil zeggen vezels met een hoge sterkte en een  
25 hoge modulus, bij voorkeur gebruik gemaakt van een polymeer waarin de alkeeneenheden voor 80-100% bestaan uit etheen en voor 20-0% uit propeen. De bereiding van alternerende copolymeren van alkenen en koolmonoxide is onder meer beschreven in EP-A-121965, EP-A-222454, EP-A-224304, EP-A-227135, EP-A-228733, EP-A-229408, EP-A-235865,  
30 EP-A-235866, EP-A-239145, EP-A-245893, EP-A-246674, EP-A-246683, EP-A-248483, EP-A-253416, EP-A-254343, EP-A-257663, EP-A-259914.

EP-A-262745, EP-A-263564, EP-A-264159, EP-A-272728 en EP-A-277695.

Teneinde de bestendigheid van het polymeer tegen thermische degradatie te vergroten kunnen aan het polymeer hulpstoffen worden toegevoegd.

- 5 Voorbeelden van dergelijke hulpstoffen zijn anorganische zuurbindende verbindingen zoals calciumhydroxyapatiet of alumina, polymeerstabilisatoren zoals sterisch gehinderde fenolen, carbodiimides, epoxyverbindingen en fosfieten of combinaties daarvan.

- 10 Bij het smeltspinnen van alternerende copolymeren bestaande uit alkenen en koolmonoxide kan gebruik gemaakt worden van apparatuur die ook bekend is voor het smeltspinnen van andere thermoplastische polymeren. Zo kan bij de extrusie van het polymeer gebruik gemaakt worden van een spinplaat zoals deze ook wordt gebruikt bij het smeltspinnen van andere  
15 polymeren zoals polyethyleentereftalaat. Een dergelijke spinplaat bevat een aantal spincapillairen met een diameter van 200 tot 2000  $\mu\text{m}$  en een L/D verhouding van 1 tot 10.

- Zeer gunstige resultaten worden verkregen wanneer aansluitend aan de spinplaat een verwarmde koker wordt geplaatst waarvan de temperatuur  
20 ten hoogste gelijk is aan de spintemperatuur ( $T_{\text{spin}}$ ). Bij voorkeur wordt een verwarmde koker toegepast die een temperatuur heeft tussen  $T_{\text{spin}} - 50^\circ\text{C}$  en  $T_{\text{spin}}$ .

- Na het spinnen kunnen de verkregen vezels alvorens te worden verstrekt  
25 eerst worden opgewikkeld. Daarbij gaat de voorkeur uit naar een werkwijze waarbij de vezels worden verstrekt direct aansluitend op het spinproces.

- De aldus verkregen vezels zijn in het bijzonder geschikt om te worden toegepast als versterkingsgaren in banden vanwege de gunstige  
30 combinatie van hoge sterkte en modulus, rubberhechting en vermoeidheidsweerstand. De vezels zijn ook zeer geschikt voor het versterken van andere rubberen artikelen, zoals transportbanden en V-

snaren. Verder zijn de vezels zeer geschikt voor toepassing in technische weefsels, zoals bijvoorbeeld gebruikt in de papierindustrie, waar hoge eisen worden gesteld aan de bestandheid tegen hydrolyse.

## 5 Meetmethoden

$T_m$

Het kristallijne smeltpunt  $T_m$  van het polymeer werd bepaald met behulp van Differential Scanning Calorimetry (DSC).

- 10  $T_{mc}$ , de "constrained" smeltemperatuur, werd op analoge bepaald als de  $T_m$  met behulp van Differential Scanning Calorimetry, met dien verstande, dat thans in plaats van van een monster van een isotroop polymeer werd uitgegaan van een garen dat strak om een metalen strip was gewikkeld.

- 15  $T_{NF}$ , de temperatuur waarbij het polymeer vrij is van kristallisatiekiemen ( $T_{NF}$ ), werd als volgt bepaald:

In 10  $\mu$ l aluminium cupjes, die waren voorzien van geperforeerde deksels, werd 3-4 mg polymeer gebracht. Na plaatsing in een Perkin Elmer DSC-7 Robotic system werden de cupjes aan het navolgende

- 20 temperatuurprogramma onderworpen:

- opwarmen tot  $T_{hold}$  met een opwarmsnelheid van 10°C/min, waarbij  $T_{hold} \geq T_m$  (het kristallijne smeltpunt van het polymeer),
- tempereren gedurende  $t$  minuten bij  $T_{hold}$ , en
- afkoelen tot kamertemperatuur met een afkoelsnelheid van

- 25 10°C/min,

waarbij  $T_{hold}$  wordt gevarieerd tussen  $T_m$  en  $T_m + 50$  en waarbij bij voorkeur getempereerd wordt gedurende 1-3 minuten.

Uit de afkoelcurve kunnen zowel de piektemperatuur van de rekristallisatie ( $T_{rc}$ ), als het begin (de "onset") van de rekristallisatie ( $T_{rco}$ ) worden afgeleid.



De waarde van  $T_{rc}$  of  $T_{rco}$  gemeten bij één tempereertijdsduur wordt vervolgens uitgezet tegen  $T_{hold}$ . Uit het knikpunt in de gevonden curve kan op de as waarop  $T_{hold}$  is uitgezet  $T_{NF}$  worden afgelezen.

- 5 De uitvinding zal nu worden toegelicht aan de hand van de volgende voorbeelden. Het spreekt vanzelf dat dit uitvoeringsvoorbeelden zijn, waartoe de uitvinding niet is beperkt.

#### Voorbeeld I

- 10 Een alternerend copolymeer van etheen/propeen en koolmonoxide met een propeengehalte van 7 mol% berekend op etheen, een smeltpunt van 225°C (bepaald met DSC-methode) en een  $LVN = 1,5$  werd gesmolten in een extrusiepers die voorzien was van vijf verwarmingszones. Het te doorlopen temperatuur/verblijftijdsprofiel was als volgt: 248°C, 245°C, 245°C, 248°C
- 15 en 248°C. De totale verblijftijd was 114 sec bij een debiet van 92 g/minuut. Van de extrusiepers werd het polymeer via een transportleiding en een spinpomp naar de spingarnituur met spinplaat geleid. De temperatuur van de transportleiding, spinpomp en spingarnituur bedroeg 250°C. Na een gemiddelde verblijftijd van 43 sec. bij die temperatuur werd het polymeer
- 20 versponnen door een spinplaat met 36 gaten van elk 400  $\mu m$ . Onder de spinplaat bevond zich een 40 cm lange hete koker met een wandtemperatuur van 250°C en daaronder een koelzone met een lengte van 80 cm waarin bij een druk van 125 N/m<sup>2</sup> gekoelde lucht van 20°C werd geleid. Het aldus verkregen spinsel werd opgewikkeld met een snelheid
- 25 van 400 m/min. De "constrained" smelttemperatuur van het spinsel was 238°C.

#### Voorbeeld II

- 30 Het spinsel van voorbeeld I. met een titer van 230 tex f36, werd aan een aantal strekbehandelingen onderworpen. De daartoe gebezigde strekorganen hadden een lengte van 42 cm (hete plaat). respectievelijk 2 m

(stoombank). De aanvangssnelheid bedroeg steeds 6 m/minuut. De strekverhoudingen lagen tussen 4 en 10, terwijl de temperaturen waarbij verstrekt werd, varieerden van 150° tot 220°C.

Het resultaat van de strekbehandelingen en de tijdens deze behandelingen gemeten waarden van strekverhouding, toegepast strekorgaan, strektemperatuur, titer uitgangsgaren, de strekspanning  $DT_d$ , en de voor temperatuur gecorrigeerde strekspanning  $DT_{d,corr}$  zijn weergegeven in onderstaande tabel. Hierin staat  $DT_d = F_{DR} \cdot DR / \text{tex}$  voor de strekspanning en  $DT_{d,corr}$  voor de overeenkomstige voor temperatuur gecorrigeerde strekspanning volgens de hiervoor weergegeven formule.

Van de 10 garenmonsters die verstrekt werden, voldoen de monsters 1 en 9 niet aan het criterium van de uitvinding dat de strekspanning meer dan 105 mN/tex moet bedragen.

Tabel

garen-monster	strek-orgaan	strektemperatuur °C	strekkracht mN	in strekspanning $DT_d$ in mN/tex	strekspanning $DT_{d,corr}$ in mN/tex	strekverhouding SV	breuksterkte in mN/tex
1*	stoom	150	423	73	26	4	394
2	stoom	150	1200	334	120	6,4	868
3	stoom	175	1050	329	169	7,2	974
4	hete plaat	175	1053	312	160	6,8	906
5	hete plaat	175	841	227	117	6,2	841
6	stoom	200	750	261	217	8	1068
7	stoom	210	642	223	242	8	1056
8	stoom	215	567	197	252	8	1020
9*	stoom	220	257	67	104	6	565
10	stoom	220	498	173	269	8	978

Uit de in bovenstaande tabel vermelde gegevens blijkt duidelijk dat bij toepassing van een voor temperatuur gecorrigeerde strekspanning van minder dan 105 mN/tex vezels worden verkregen waarvan de breuksterkte te laag is voor een groot aantal toepassingen op industriële schaal. Verder blijkt dat vezels met de hoogste breuksterkte worden verkregen bij toepassing van een strekverhouding die groter is dan 7.

### Conclusies

1. Werkwijze voor de vervaardiging van vezels uit een thermoplastisch alternierend copolymeer van alkenen en koolmonoxide, waarbij het copolymeer wordt smeltgesponnen en de verkregen vezels vervolgens worden verstrekt, met het kenmerk, dat het spinproces wordt uitgevoerd met een kristallisatiekiemenvrije polymeersmelt bij een temperatuur van maximaal 40K boven die van de smelttemperatuur van het polymeer  $T_m$  (in K) en dat het verstrekken van de vezels plaatsvindt bij een temperatuur tussen  $T_{mc} - 15K$  en  $T_{mc} - 90K$ , waarin  $T_{mc}$  de "constrained" smelttemperatuur voorstelt, bij een strekverhouding tussen 5 en 12 en een voor temperatuur gecorrigeerde strekspanning  $DT_{d,corr}$  tussen 105 en 300 mN/tex, waarbij

$$DT_{d,corr} = \frac{F_{DR} \cdot DR}{tex \left[ e^{\left( \frac{1000}{T_d} \right)} - e^{\left( \frac{1000}{T_{mc}} \right)} \right]^{0.8}}$$

$F_{DR}$  de bij een strekverhouding  $DR$  gemeten kracht (in mN) en  $T_d$  de strektemperatuur (in K) voorstellen, waarbij bij de berekening van de gecorrigeerde strekspanning wordt uitgegaan van de lineaire dichtheid van de vezels vóór aanvang van het strekproces.

2. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de strekverhouding ten minste 7 bedraagt en de voor temperatuur gecorrigeerde strekspanning is gelegen tussen 120 en 280 mN/tex.
3. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de breuksterkte van de verkregen vezels (in mN/tex) is gelegen tussen  $313 \ln(DT_{d,corr}) - 575$  en  $313 \ln(DT_{d,corr}) - 755$ .
4. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat vezels met een breuksterkte van meer dan circa 900 mN/tex kunnen worden

verkregen wanneer wordt uitgegaan van een voor temperatuur gecorrigeerde strekspanning  $DT_{d,corr}$  van meer dan 140 mN/tex.

5.      Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat het alternerend  
5      copolymeer ethyleen bevat.
6.      Werkwijze volgens conclusie 5, met het kenmerk, dat in het  
alternerend copolymeer 80 tot 100% van de alkeeneenheden wordt  
gevormd door ethyleen.